

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-507739

第2部門第4区分

(43)公表日 平成7年(1995)8月31日

| (51)Int.Cl.* | 識別記号 | 序内整理番号 | F I |
|--------------|-----------|--------|-----|
| B 32 B 1/08 | Z 7415-4F | | |
| 27/30 | D 8115-4F | | |
| 27/34 | 7421-4F | | |
| F 16 L 9/12 | 7123-3J | | |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

| | |
|--------------|------------------|
| (21)出願番号 | 特願平6-501703 |
| (86) (22)出願日 | 平成5年(1993)6月10日 |
| (85)翻訳文提出日 | 平成6年(1994)12月12日 |
| (86)国際出願番号 | PCT/US93/05531 |
| (87)国際公開番号 | WO93/25835 |
| (87)国際公開日 | 平成5年(1993)12月23日 |
| (31)優先権主張番号 | 896, 824 |
| (32)優先日 | 1992年6月11日 |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |
| (31)優先権主張番号 | 897, 304 |
| (32)優先日 | 1992年6月11日 |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

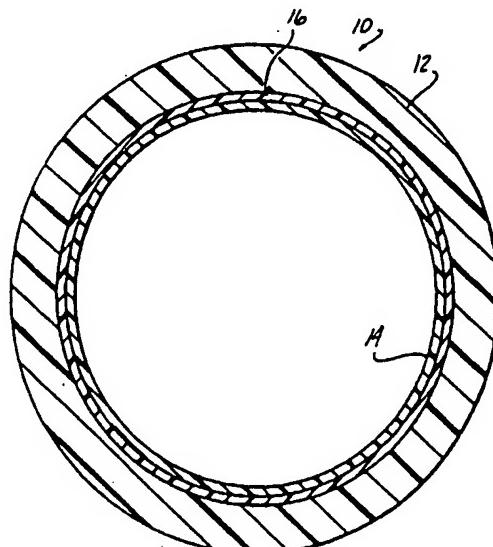
| | |
|---------|---|
| (71)出願人 | アイテイーティー・インダストリーズ・イ ンコーポレーテッド |
| | アメリカ合衆国、デラウェア州 19801、 ウイルミントン、スイート 1217、ノー ス・マーケット・ストリート 1105 |
| (72)発明者 | ヌーン、ディビッド・エル アメリカ合衆国、ミシガン州 48076、サ ウスフィールド、キャンドル ウッド 29200 |
| (74)代理人 | 弁理士 鈴江 武彦 (外3名) |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層チューブ

(57)【要約】

自動車に使用される多層チューブ10は、内面と外面
とを有する肉厚の外側チューブ12を備え、この外側チ
ューブ12は、ポリアミドのような押出し成形可能な熱
可塑性物質から成り、更に、多層チューブ10は、外側
層12の内面に接着される薄い中間接着層16を備え、
この中間接着層16は、ポリアミド外側層12に充分に
永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し成
形可能な熱可塑性物質から成り、更に、多層チューブ
10は、中間接着層に接着される内側層14を備え、こ
の内側層14は、中間接着層16に充分に永久的に密着
積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し成形可能な熱可
塑性物質から成る。また、多層チューブ10は、最も内
側の導電層と外側ジャケットとを備えていてもよい。



請求の範囲

1. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する肉厚かつ可焼構造の外側チューブを備え、この外側チューブは、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/111の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、この内厚構造の外側チューブの押出し可能な熱塑性物質は、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された溶融加工可能な熱可塑性物質あり、更に、

肉厚構造の外側チューブの内面に接着される薄肉構造の中間接着層を備え、この接着層は、短鎖結合の炭化水素による浸透に対する耐性を持つ押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この接着層は、外側チューブに用いる押出し可能な熱可塑性物質と化学的に非類似の熱可塑性物質からなり、内厚構造の外側チューブの内面に充分に永久に密着積層可能であり、更に、

中間接着層に接着された外側チューブの内厚よりも薄い内厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久に密着積層可能で、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/111の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなることを特徴とする多層チューブ。

2. 前記外側層は、押出し可能な熱可塑性6カーボンプロックポリアミドからなる熱塑性物質からなることを特徴とする請求項1に記載のチューブ。

3. 前記内側層は、炭化水素遮断層として作用し、中間接着層に充分に永久に密着積層可能な押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この内側層は押出し可能な熱可塑性6カーボンプロックポリアミドからなる熱塑性物質からなることを特徴とする請求項2に記載のチューブ。

4. 前記内側層は、静電エネルギーを散逸可能であり、この静電エネルギーの散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} ah/cm²の範囲であることを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

5. 前記内側の炭化水素層は、約 10^{-4} から 10^{-9} ah/cm²の範囲の静電エネルギー散逸能力を形成するに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

6. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項5に記載のチューブ。

7. 導電性材料は、重合材料の体積の約5%よりも少ない量で存在することを特徴とする請求項6に記載のチューブ。

8. 肉厚構造の外側層の押出し可能な熱可塑性ポリアミドは、カブロラクタムの結合重合により誘導されることを特徴とする請求項2に記載のチューブ。

9. 肉厚構造の外側層の押出し可能な熱可塑性ポリアミドは、ナイロン6と、塩化亜鉛に晒されてもそれに耐えること

ができる充分な量で存在する添加剤とからなることを特徴とする請求項8に記載のチューブ。

10. 肉厚構造の外側層は、重量濃度50%の塩化亜鉛水溶液中に200時間浸漬しても反応することがないことを特徴とする請求項8に記載のチューブ。

11. 中間接着層に用いられる熱可塑性材料は、チューブを通して搬送される物質中に存在する短鎖炭化水素分子との相互作用に少なくともある程度の耐性を示すことを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

12. 中間接着層に用いられる熱可塑性材料は、主成分として、4炭素原子よりも少ないアルケンとビニルアルコールとの共重合体と、4炭素原子よりも少ないアルケンとビニルアセテートとの共重合体と、これらの混合体とからなるグループから選択された押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質を含むことを特徴とする請求項11に記載のチューブ。

13. 肉厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項1に記載のチューブ。

14. 肉厚構造の外側チューブの押出し可能な熱可塑性物質は、ナイロン11とナイロン12と塩化亜鉛耐性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された溶融加工可能

な熱塑性プラスチックであることを特徴とする請求項1に記載のチューブ。

15. 外側チューブは、ナイロン11とナイロン12と塩化亜鉛耐性ナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、容積濃度約1%～約17%の熱塑性プラスチック可塑剤とを備えることを特徴とする請求項14に記載のチューブ。

16. 外側層はナイロン12を含むことを特徴とする請求項15に記載のチューブ。

17. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、チューブによって運搬される材料中に存在する短鎖炭化水素分子との相互作用に対してある程度の耐性を示すことを特徴とする請求項16に記載のチューブ。

18. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、主成分として、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとポリテレメチレンテレフタレートとこれらの混合体とからなるグループから選択された押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質を含むことを特徴とする請求項17に記載のチューブ。

19. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、ポリブチレンテレフタレートからなることを特徴とする請求項18に記載のチューブ。

20. 内側層の押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質は、ナイロン11とナイロン12と塩化亜鉛耐性ナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択されることを

特表平7-507739 (3)

特徴とする請求項18に記載のチューブ。

21. 内側チューブは、ナイロン11とナイロン12とナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、容積濃度約1%～約17%の熱塑性プラスチック可塑剤とを備えることを特徴とする請求項20に記載のチューブ。

22. 内厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項14に記載のチューブ。

23. 前記外側ジャケットは、静電エネルギーを放逸可能であり、この静電放逸容量は約 10^{-4} から 10^{-9}Ah/cm^2 の範囲であることを特徴とする請求項22に記載のチューブ。

24. 前記外側ジャケットは、約 10^{-4} から 10^{-9}Ah/cm^2 の範囲の静電エネルギー放逸能力を形成するのに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項22に記載のチューブ。

25. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルとシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項5に記載のチューブ。

26. 自動車に用いる多層チューブであって、このチューブは炭化水素放射耐性を有し、また、内面と外面とを有する外側チューブを備え、この外側チューブは、少なくとも15%

0%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で且つ溶融加工可能な6カーボンブロックポリアミドからなり、この6カーボンブロックポリアミドは塩化亜鉛と反応せず、更に、

内厚構造の外側チューブの内面に約0.01mm～0.2mmの厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側チューブに充分に永久的に密着積層可能で且つチューブによって運搬される短鎖炭化水素分子との相互作用に対してある程度の耐性を示す押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着され且つ約0.01mm～0.2mmの肉厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能である押出し可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性6カーボンブロックポリアミドからなることを特徴とする多層チューブ。

27. 減少された炭化水素放射は、24時間で0.5g/m²であることを特徴とする請求項26に記載のチューブ。

28. 内厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとポリプロピレンとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項26に記載のチューブ。

なることを特徴とする請求項26に記載のチューブ。

29. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する外側チューブを備え、この外側チューブは、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能なポリアミドからなり、この外側チューブは、

a) ナイロン11とナイロン12とナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、

b) 容積濃度約1%～約17%の熱塑性プラスチック可塑剤

とを備え、更に、

内厚構造の外側チューブの内面に約0.05mm～0.2mmの厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側チューブに充分に永久的に密着積層可能で且つチューブによって運搬される短鎖炭化水素分子との相互作用に対してある程度の耐性を示す押し出し可能なポリアミドでない熱可塑性物質からなり、中間接着層の押し出し可能な熱可塑性物質は、ポリブチレンテレフタートとポリエチレンテレフタートとポリテレメチレンテレフタートとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ポリエステルであり、更に、

中間接着層に約0.05mm～0.2mmの内厚で接着される内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能である押出し可能で且つ溶融加工可能なポ

リアミドからなり、ナイロン11とナイロン12と塩化亜鉛耐性ナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択されることを特徴とする多層チューブ。

30. 内厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとポリプロピレンとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項29に記載のチューブ。

31. 前記外側ジャケットは、静電エネルギーを放逸可能であり、この静電放逸容量は約 10^{-4} から 10^{-9}Ah/cm^2 の範囲であることを特徴とする請求項30に記載のチューブ。

32. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面と一定の肉厚とを有する厚肉かつ可燃構造の外側チューブを備え、この外側チューブは、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

肉厚構造の外側チューブの内面に接着される中間接着層を備え、この接着層は、外側チューブの内面に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着された内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、溶融加工可能な熱

可塑性物質は、肉厚構造の外側層に使用される熱可塑性物質とは化学的に非類似であり、この化学的に非類似な熱可塑性物質は、短鎖脂肪族／芳香族化合物による浸透と相互作用とに対して耐性を有し、更に、

多層チューブに一体的に接着される最も内側の静電気散逸層を備え、この静電気散逸層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、静電エネルギーを散逸可能であり、この静電エネルギーの散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} J/mm^2 の範囲であることを特徴とする多層チューブ。

3.3. 前記内側層は、ポリビニリジンフルオライドとポリビニルフルオライドとこれらの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチック材料からなる熱可塑性材料であることを特徴とする請求項3.2に記載のチューブ。

3.4. 前記フルオロプラスチック材料は、更に、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、これらの混合体、からなることを特徴とする請求項3.3に記載のチューブ。

3.5. 内側層は、肉厚構造の外側層の厚さの約 1.0%～2.0%の厚さを有していることを特徴とする請求項3.4に記載のチューブ。

3.6. 最も内側の静電気散逸層は、肉厚構造の外側層と化学的に非類似な熱可塑性材料からなることを特徴とする請求

項3.5に記載のチューブ。

3.7. 最も内側の静電気散逸層は、ポリビニリジンフルオライドとポリビニルフルオライドとこれらの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチックからなる熱可塑性材料からなることを特徴とする請求項3.6に記載のチューブ。

3.8. 前記フルオロプラスチック材料は、更に、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、これらの混合体、からなることを特徴とする請求項3.7に記載のチューブ。

3.9. 最も内側の静電気散逸層は、肉厚構造の外側層の厚さの約 0.1%～0.2%の厚さを有していることを特徴とする請求項3.8に記載のチューブ。

4.0. 最も内側の静電気散逸層は、約 10^{-4} から 10^{-9} J/mm^2 の範囲の静電エネルギー散逸能力を形成するのに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項3.9に記載のチューブ。

4.1. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルとシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項4.0に記載のチューブ。

4.2. 導電性材料は、重合材料の体積の約 5%よりも少ない量で存在することを特徴とする請求項4.1に記載のチューブ。

4.3. 請求項4.2に記載の多層チューブであって、前記接着層が熱可塑性物質からなり、この熱可塑性物質は、エチレンジクロルトリフルオロエチレンとの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチック材料と、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンジフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエチレンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとエチレンジクロルトリフルオロエチレンで共重合されたクロルトリフルオロエチレンとの共重合体、これらの混合体、からなるグラフト重合体とからなることを特徴とするチューブ。

4.4. 導電性材料は、基本炭素であり、押し出し可能なフルオロプラスチック材料で共重合されることを特徴とする請求項4.3に記載のチューブ。

4.5. 肉厚構造の外側チューブの押し出し可能な熱可塑性物質は、ナイロン1.1とナイロン1.2と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択されたポリアミドであることを特徴とする請求項3.2に記載のチューブ。

4.6. 肉厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン1.1とナイロン1.2と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項3.2に記載のチューブ。

4.7. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面と一定の肉厚とを有する厚肉かつ可撓構造の外側チューブを備え、この外側チューブは、少なくとも 1.50% の伸長率と、約 -20°C より下の温度で少なくとも 211/16: の衝撃に耐える能力とを有する押し出し可能なポリアミドからなり、更に、

内厚構造の外側チューブの内面に 0.05 mm～0.1 mm の厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側チューブに充分に永久的に密着積層可能な押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着された内側層を備え、この内側層は、0.05 mm～0.15 mm の厚さを有し、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、溶融加工可能な熱可塑性物質は、ポリビニリジンフルオライドと、ポリビニルフルオライドと、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、これらの混合体とからなるグループから選択された短鎖脂肪族／芳香族化合物による浸透と相互作用とに対して耐性を有し、更に、

多層チューブに一体的に接着される最も内側の静電気散逸層を備え、この静電気散逸層は、0.1 mm～0.2 mm の厚さを有するとともに中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で且つ静電エネルギーを散逸可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、この静電エネルギーの散

多層チューブ発明の分野

本発明は、自動車に使用されるホースに関し、特に、自動車の燃料ラインや蒸気回収ラインに使用される多層チューブに関する。

発明の背景

ポリアミドのような合成材料からなる単一層の燃料ラインや蒸気回収ラインが、従来から提案され、また、使用されている。そのような材料からなる燃料ラインは、一般に、少なくとも数メートルの長さを有している。このようなラインは、一度取り付けられた後は、使用中に受ける応力によって収縮したり伸長したりすることによって物質的に変化しないことが重要である。

また、使用されるラインは、チューブを通じた浸透に起因する炭化水素放射 (hydrocarbon emissions) に対して不浸透であることが重要である。将来、連邦政府規則 (Federal mobile source regulation) が、そのようなラインを通じた浸透に起因する炭化水素放射の許容範囲を定めるものと考えられる。カリフォルニアのような州で制定されるであろう規則は、全炭化水素放射量 (許容放射量) を1台の自動車において24時間当たり 2 g/m^2 の量に制定するであろう。この値は、

1991年9月26日に提案された補正案であるカリフォルニア規則条項1976の13章 (Title 13 of the California Air Code of Regulations, section 1976) に概説された蒸気放射テスト方法によって計算される。望ましい放射レベルを達成するために、ラインの炭化水素放射量は、24時間当たり 0.5 g/m^2 以下であることが必要である。

また、使用される燃料ラインは、酸化剤や表面活性剤やエタノール及びメタノールのような添加剤のように燃焼中に存在する腐食性の材料を浸透させず且つこれらの材料と相互作用を起こさないことが重要である。

こうした問題を解決するために様々な種類のラインが提案されている。一般に、こうしたラインの中で最も好適なもののは、相手押出し成形 (co-extruded) された多層チューブである。この多層チューブは、外部環境に対して耐え得る材料によって構成された比較的内厚の外側層を備えている。最も内側の層は、それよりも薄く、脂肪族の炭化水素やアルコールや燃料混合体中に存在する他の材料のような材料を外側層に対して拡散しないような材料によって形成されている。内側層に使用されるこのような材料は、ナイロン6、ナイロン6、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12のようなポリアミドである。

チューブを通じて運搬される燃料中のアルコールや芳香族化合物は、脂肪族化合物からチューブの壁を通じて異なった割合で発散する。その結果、チューブ内の液体の構成が変化し、この変化が材料の溶解度しきい値を変化させ、例えば、ナイロン11やナイロン12のようなモノマー-アオリゴマー

を液体中に晶化させる。燃料ポンプから得られる銅イオンの存在がこのような晶化作用を促進させる。晶化された沈殿物は、フィルタや燃料噴射装置に詰まり、また、燃料ポンプやキャブレターフロートの工程を制限するように詰まり、燃料ポンプの臨界制御面 (critical control surfaces) で増大する。

Brausseiferによる米国特許第5076329号では、5層構造の燃料ラインが提案されている。このラインは、肉厚で耐腐食性の外側層を備えており、この外側層は、耐久性があり且つナイロン11やナイロン12のような環境型に耐え得る材料によって形成されている。この引例に開示されているチューブは、従来のナイロン6から成る肉厚の中間層を有している。外側層と中間層は、無水マレイン酸の活性側原子鎖 (active side chain) を有するポリエチレンやポリプロピレンから成る中間接着層によって互いに接着されている。薄い内側層は、低モノマー (low monomer) を含有し且つ後から縮合されたナイロン6 (intercondensed Nylon 6) であり、チューブの最も内側の領域を形成する。内側の流体接触面の材料としてナイロン6を使用するのは、少なくともナイロン11やナイロン12とともに生じるモノマー-アオリゴマー溶解の部位を除去するためである。薄い最も内側の層は、エチレンとビニルアルコールとの共重合体によって形成された溶媒障壁層によって薄い中間層に接着される。この場合、前記共重合体は重量濃度約30%~45%の割合でエチレンを含有している。5層構造を採用したのは、ナイロン6の低モノ

マー／オリゴマー生成物とともにナイロン12の衝撃抵抗を得るためにある。これらの特性は、5層チューブより少ない層のチューブでは得ることができない。

Inventorによる米国特許第5038833号には、モノマー／オリゴマー溶解に対する耐性がない3層構造の燃料ラインが提案されている。この燃料ラインのチューブは、ナイロン11またはナイロン12によって形成された相互押出し成形された外側壁と、エチレン－ビニルアルコール共重合体から成る中間アルコールバリア壁と、ナイロン11やナイロン12のようなポリアミドによって形成された内側の耐水性壁とを有している。DE 4006870に開示された燃料ラインは、中間溶媒バリア層が、別個にまたはポリアミドエラストマーの混合体と共に成る変態されていないナイロン6、6によって形成されている。内側層は、ポリアミドから成り、好みしくは、変態され或いは変態されていないナイロン6である。外側層は、ナイロン6もしくはナイロン12から成る。

アルコール媒体に対して耐性を有する他のチューブがUK出願番号2204376Aに開示されている。このチューブは、ナイロン6や6、6ナイロンのような6カーボンプロックポリアミド(6つの炭素を有するブロック重合によって形成されたポリアミド...6 carbon block polyamides)と結合されるか或いはそれ单独で使用されるナイロン11やナイロン12のような11もしくは12カーボンプロックポリアミドからなる肉厚の外側層を有している。外側層は、プロピレンとマレイン酸との共重合体のような耐アルコール性のポリオ

レフィン共重合体から形成された内側層とともに相互押出し成形(co-extrude)される。内側層は、耐塩化亜鉛性のナイロン6 (zinc chloride resistant Nylon 6)である。

従来、非類似のポリマー層間で十分な積層特性を得ることは非常に困難であった。したがって、前述した多層チューブの全ては、多層チューブの全てもしくは大部分にポリアミドをベースとする材料を使用していた。数多くの効果的な耐溶媒化学材料(solvent-resistant chemicals)が存在しているにもかかわらず、こうした材料の使用は、伸長特性や、強度、ナイロン11や12との適合性が制限されるといった理由から、この分野では制限されてきた。

したがって、本発明の目的は、自動車に使用でき、丈夫で、有機材料の浸透を呈しないチューブを提供し、また、チューブを通じて運搬される液体中の成分と反応しないチューブ材料を提供することである。

発明の概要

本発明は、自動車の燃料ラインや燃気回収ライン或いは戻しラインに適用して使用され得る多層チューブである。本発明の第1及び第2の実施例において、チューブは、厚い柔軟な外側チューブと、薄い中間接着層と、内側の炭化水素バリア層(barrier layer)とを備えている。前記外側チューブは、内面と外面とを有している。外側チューブは、本質的に、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な(still processible)

熱可塑性物質(thermoplastic)から構成されている。この熱可塑性物質は少なくとも150%の伸び率(elongation rate)と、約-20°C以下の温度で少なくとも2 l/lbsの衝撃に耐える能力とを有している。溶融加工可能な熱可塑性物質は、6個の炭素をブロック重合して成るポリアミド(six-carbon block polyamides)...以下、6カーボンプロックポリアミドという。)、12個の炭素をブロック重合して成るポリアミド(twelve-carbon block polyamides)...以下、12カーボンプロックポリアミドという。)、11個の炭素をブロック重合して成るポリアミド(eleven-carbon block polyamides)...以下、11カーボンプロックポリアミドという。)、これらの混合体、或いは、熱可塑性エラストマーから成るグループから選択され、これらは、SANTOPRENE、KRATON、SARLINK、VICHEMといった商品名で商業上入手可能である。

前記中間接着層は、前記外側チューブの内面に接着される。この中間接着層は、本質的に、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性物質から構成されており、外側チューブに薄い層をなして半永久的に付着し得る。

内側の炭化水素バリア層は、前記中間接着層に接着される。この炭化水素バリア層は、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性物質から構成されており、中間接着層に薄い層をなして半永久的に付着し得る。そして、内側の層の熱可塑性材料は、少なくとも150%の伸び率と、約-20°C以下の温度で少なくとも2 l/lbsの衝撃に耐える能力とを有している。

本発明の第3の実施例において、チューブは、厚い外側チューブと、薄い中間接着層と、この中間接着層に接着される内側層と、最も内側の静電気放電層(electrostatic discharge)とから成る。

前記外側チューブは、一定の厚さを有し、且つ、内面と外面とを有している。この外側チューブは、本質的に、押し出し成形可能な熱可塑性物質から構成されており、少なくとも150%の伸び率と、約-20°C以下の温度で少なくとも2 l/lbsの衝撃に耐える能力とを有している。

前記中間接着層は、外側チューブの内面に接着されている。この中間接着層は、本質的に、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性物質から構成されており、外側チューブに薄い層をなして半永久的に付着し得る。

中間接着層に接着される内側層は、本質的に、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性材料から構成されており、中間接着層に薄い層をなして半永久的に付着し得る。そして、その熱可塑性材料は、主成分として、前記外側チューブ(外側層)に使用された熱可塑性物質とは化学的に非類似の熱可塑性物質を含んでいる。その化学的に非類似な熱可塑性物質は、短い原子鎖(short chain)の脂肪族/芳香族化合物の浸透及び相互作用に耐えることができる(脂肪族/芳香族化合物を浸透させず、また、これらと相互作用しない)。

最も内側の静電気放電層は、上記のように構成された多層チューブに対して一體的に接着されている。この静電気放電層は、本質的に、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な熱

可塑性材料から構成されており、約 $10^{-4} \sim 10^{-9}$ ohm/cm の範囲の静電散逸容量 (electrostatic dissipation capacity) を有している。

また、本発明のチューブは、外側ジャケットを備えていても良い。この外側ジャケット (チューブジャケット) は、溶融加工可能な適当な熱可塑性材料から成る。この熱可塑性材料は、相互押出し成形 (co-extrude) されるか、もしくは、分離工程操作 (separate processing operations) において適用される。この外側ジャケットに使用される熱可塑性材料は、絶縁性とクッション性をジャケットに付与するものであればどのような材料であっても良い。また、外側ジャケットは、静電エネルギーを散逸できる。この場合、静電散逸容量は、約 $10^{-4} \sim 10^{-9}$ ohm/cm の範囲である。

図面の説明

第1図は、本発明の第1及び第2の実施例に係るチューブの断面図である。

第2図は、本発明の第3の実施例に係るチューブの断面図である。

好ましい実施例の説明

以下、図面を参照しつつ本発明の実施例について説明する。
本発明のチューブは、多層構造の燃料ラインと蒸気チューブ

であり、少なくとも1つの接着層と、少なくとも1つの外側チューブ層及び内側チューブ層を備えている。また、本発明のチューブに、少なくとも1つの導電層を設けても良い。本実施例のチューブは、好ましくは、熱可塑性材料を従来の相互押出し成形工程 (co-extrusion process) で相互押出し成形 (co-extrude) することによって形成される。チューブは、適当な長さに相互押出し成形されるか、もしくは、切れ目のない連続した長さで相互押出し成形された後に所定の長さにカットされる。本発明のチューブは、約 50 mm の外径を有している。しかしながら、燃料ラインや蒸気チューブに適用する場合は、外径を 2 ~ 2.5 インチにすることが望ましい。

材料は、適当な壁厚を有している。しかしながら、ここで述べる自動車システムにおいては、一般的に、0.5 mm ~ 2 mm の壁厚に設定され、約 0.8 mm ~ 1.5 mm の壁厚であることが望ましい。様々な熱可塑性材料から成る複数の被覆層を有するチューブ材料を提供することが本発明の範囲ではあるが、本発明のチューブは、外側ジャケットと接着層とを含めて最高で 5 層しか備えていない。本発明の第1及び第2の実施例において、チューブ材料は、3つもしくは 4つである。また、本発明の第3の実施例において、チューブ材料は 5つである。

本発明のチューブ 10 は、自動車の使用に適した材料から成り、比較的厚い外側層 12 を有している。この外側層 12 は、外部環境と反応せず、様々な衝撃や振動疲れに耐えるこ

とができ、また、自動車の通常の走行時に各種の腐食性減成化合物 (corrosive degradation compounds) に晒されても、それに耐えることができる。

外側チューブ層とこれに接着される内側層は、-40 °C ~ 150 °C の温度範囲、好ましくは -20 °C ~ 120 °C の温度範囲の外部環境で使用するのに適している。チューブの各層は、互いに一体に積層され、チューブの寿命が尽くるまでその積層状態を保持することができる。本発明のチューブは、ほぼ 25 N/mm^2 の強力と、少なくとも 150 % の伸び率とを有している。チューブは、23 °C と 120 °C で、少なくとも 20 bar のバースト力 (burst strength) を有している。本発明の多層チューブは、ブレーキ流体やエンジンオイルあるいはガソリンで知られるような過酸化物に晒されてもそれに十分耐えることができる。

外側層 12 は、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な (melt processible) 热可塑性物質 (thermoplastic) から構成されている。この热可塑性物質は、紫外線減成 (ultra-violet degradation) や、热による極端な変化に耐えることができ、また、塩化亜鉛等を含有する環境に晒されてもそれに耐える (耐塩化亜鉛性) ことができ、さらに、エンジンオイルやブレーキ流体に接触しても変質 (減成) しない。一般に、本発明の第1の実施例において、第1図に示される外側層 12 は、ナイロン 6 のような 6 カーボンブロックポリアミドから構成されている。この 6 カーボンブロックポリアミドは、熱可塑性エラストマーによって形成される。熱可塑性エラストマーは、専売品であり、SANTOPRENE、KRATON、SARLINK、VICIEN といった商品名で商業上入手可能である。

外側層を構成する材料は、それ自身変態されていない (no modify) 状態で使用されるか、もしくは、当業者において知られた方法により、各種の可塑剤 (plasticizers) 或いは難燃剤 (flame retardants) 等を用いて変態 (modify) される。

一般に、外側層 12 を構成する各材料は、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な热可塑性材料から成る。これは、紫外線減成や、热による極端な変化に耐えることができ、また、塩化亜鉛等を含有する環境に晒されてもそれに耐えることができ、さらに、エンジンオイルやブレーキ流体に接触しても変質 (減成) しない。

本発明の第1の実施例において、外側層は、本質的に、ナイロン 6 のような 6 カーボンブロックポリアミドから成る。この 6 カーボンブロックポリアミドは、十分な耐性を示し、或いは、塩化亜鉛等に晒されてもそれに耐えることができる効果的な量の変態剤 (modifying agents) を含んでいる。

外側層を構成するナイロン 6 は、当業者において知られた方法により、各種の可塑剤或いは難燃剤等を用いて変態され

得る。

第1の実施例において、外側層12は、好ましくは、カブロラクタムの結合重合から誘導されるポリアミド熱可塑性物質から成る。そのような材料は、一般に、6カーボンプロックポリアミドすなわちナイロン6として知られている。この実施例では、6カーボンプロックポリアミドには、テスト方法SAE J844で要求されると同等以上の耐塩化亜鉛能力、すなわち、重量濃度50%の塩化亜鉛水溶液中に200時間浸漬されても反応しない能力を得るために、十分な量の変態剤が含有されている。好ましい実施例において、6カーボンプロックポリアミド材料は、他のナイロンとオレフィン化合物とでブレンドされたナイロン6共重合体から成る多成分系(multi-component system)である。耐塩化亜鉛のナイロン6は、220℃～240℃の溶解温度を有している。本発明のチューブに使用するのに適した熱可塑性材料としては、NYCOAコーポレーションの商品名“M-7551”やAllied Chemicalの商品名“ALLIED 1779”などが商業的に入手可能である。

6カーボンプロックポリアミドに、熱可塑性物質の全重量の約1～12%の割合で一般に存在する各種の可塑剤(plasticizing agent)のような他の変態剤を含有しても良い。使用されるポリアミド材料は、好ましくは、約-20℃以下の温度で少なくとも2(1/1)の衝撃に耐えることができる衝撃変態(impact-modified)された材料である。

本発明の第2及び第3の実施例において、外側層12は、

12カーボンプロックポリアミドと、11カーボンプロックポリアミドと、耐塩化亜鉛の6カーボンプロックポリアミドとから成るグループから選択される熱可塑性物質、すなわち熱可塑性エラストマーによって形成される。これらの熱可塑性エラストマーは、専用品であり、SANTOPRENE、KRATON、SALINK、VICELINといった商品名で商業上入手可能である。第2の実施例で外側層を構成する材料は、変態されていない状態で存在するか、もしくは、当業者において知られた方法により、各種の可塑剤或いは難燃剤等を用いて変態され得る。

第2及び第3の実施例において、ナイロン12にようするポリアミドは、好ましくは、効果的に使用される。ナイロン12のようないくつかの熱可塑性物質は、変態されるか、もしくは変態されない。変態させる場合は、従来から知られているように、その材料は各種の可塑剤を含有する。第2の実施例において、ポリアミドは、重量成分濃度で約17% (好ましくは、1%～13%) の可塑剤を含有する。

本発明において、外側チューブ12は、本発明の多層チューブに十分な強度と耐久性を付与するに十分な壁厚を有している。自動車等に適用される場合、外側層12がチューブの全壁厚の約50%～60%を占める。一般に、第1の実施例において、外側層は、約0.5mm～約0.8mmの壁厚、好ましくは約0.6mm～約0.7mmの壁厚を有している。

第2の実施例において、外側層12は、約0.5mm～約1mmの壁厚、好ましくは約0.6mm～約0.8mmの壁厚を有している。第3の実施例において、ナイロン12の外

側層12は、約0.5mm～約0.8mmの壁厚、好ましくは約0.6mm～約0.75mmの壁厚を有している。前述したように、本発明のチューブ材料は、切れ目がない所定の連続した長さまで従来の相互押出し法(co-extrusion method)により押出される。

中間接着層14は、厚い外側のポリアミド層12の内面に一體的に接着される。本発明の第1及び第2の実施例において、中間接着層14は、化学的に非類似の耐透性と、耐薬品性と、耐燃料性(難燃性)とを兼ね備えた熱可塑性材料であり、押出し成形の通常の範囲すなわち約175℃～250℃で溶融加工可能である。ここで述べた“化学的に非類似”とは、中間接着層14が、ポリアミドでない材料から成り、厚い外側層と内側層との間に挿入される接着層に対して付着され得る材料によって形成されていることを意味する。

中間接着層に使用される材料は、内側層と外側層との間で均質な接着を行なうことができ且つ燃料中の脂肪族／芳香族材料を浸透させない性質を有する熱可塑性材料である。ここで使用される熱可塑性材料は、好ましくは、相互押出し成形(co-extrusion)可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性材料であり、各種の可塑剤もしくは変態剤を含有していても良い。一般に、中間接着層に使用される材料は、対応する内側層よりも弾性の高い材料である。

第1の実施例において、中間接着層14を構成する熱可塑性材料は、炭素原子が4個以下で且つ置換された或いは置換されていないアルケンと、ビニルアセタートとの共重合体、或いはこれらの混合体から成る。この実施例において、使用される熱可塑性材料は、ガソリン中に存在する短鎖結合(short chain)の脂肪族／芳香族化合物の浸透及び相互作用に耐えることができる。

炭素原子が4個以下で且つ置換された或いは置換されていないアルケンと、ビニルアセタートとの共重合体、或いはこれらの混合体から成る。この実施例において、使用される熱可塑性材料は、ガソリン中に存在する短鎖結合(short chain)の脂肪族／芳香族化合物の浸透及び相互作用に耐えることができる。

第1の実施例で使用される好ましい材料は、エチレンとビニルアルコールとの共重合体である。この共重合体は、重量濃度27%～35%の割合(好ましくは27%～32%の割合)でエチレンを含有している。本発明のチューブに使用される好適な材料は、EVA/LAから商業的に入手可能なエチレンビニルアルコールを含有している。

第1の実施例において、中間接着層に使用される熱可塑性材料は、炭化水素障壁として作用し、ガソリン中の脂肪族／芳香族成分がポリアミドから成るチューブの外側層を遮して外部に浸透することを確実に防止する。このような浸透を防止し得る障壁としての効果は、多数の要因に依存しているが、しかし、内側チューブの厚さと構造、接着層の厚さ、チューブ中を述べられる材料の成分のそれぞれには制限されない。本発明のチューブに使用される接着層は、炭化水素の浸透を約0.5ml/m以下に抑えることができる。

第2の実施例において、内側接着層16を構成する熱可塑性材料は、ポリブチレンテレフタレートと、ポリエチレンテレフタレートと、ポリテレメチレン(polytetromethylene)テレフタレートと、これらの混合体とから成るグループから選

選されたエチレングリコールから誘導される熱可塑性ポリエスチルである。好ましい材料は、ポリブチレンテレフタレートである。好適な材料としては、ドイツのBuli Düsseldorfの商品名“1607 ZE40”が商業的に入手可能である。

第2の実施例において、中間接着層16に使用される熱可塑性材料は、短い原子鎖の脂肪族／芳香族化合物を浸透させない（浸透に耐える…耐浸透性）特性を示す。これらの耐浸透特性は、内側のポリアミド層とともに作用する。すなわち、全体の耐浸透性は、熱可塑性の内側層が内側のポリアミド層に接着された際に急激に増大する。したがって、多層チューブによって示される短い原子鎖の脂肪族／芳香族炭化水素に対する耐浸透性は、本発明のチューブと同等もしくはそれ以上の厚さを有するポリアミド或いはポリブチレンテレフタレートの個々の層によって示される耐浸透性よりも優れている。

第1及び第2の実施例において、中間接着層14に使用される材料は、約 10^{-4} ～ 10^{-9} ohm/cmの範囲で静電荷を放電できる導電特性を示す。本発明に使用される熱可塑性材料は、その構成中に、所定の範囲で静電放電（electrostatic dissipation）を行なうことができるに十分な量の導電性媒体を含有している。導電性媒体は、この静電放電をもたらすことができればどのような構成・形状の材料であっても良い。導電性材料は、基本炭素（elemental carbon）と、ステンレススチールと、導電性の高い金属（銅、銀、金、ニッケル、シリコン等）と、これらの混合体とからなるグループから選択される。ここで使用された“基本炭素”なる語は、一般に、

“カーボンブラック”なる材料を含んでいる。カーボンブラックは、繊維や粉、或いは球等の状態で存在していても良い。

一般に、熱可塑性物質中に含有される導電性材料の量は、チューブ内を通過するガソリンや燃料の減成作用（degradation effect）に対する耐性と、低温度に対する耐性とを考慮して決定される。使用される導電性材料の量は、チューブに対して静電放電特性を付与することができるに十分な量である。熱可塑性材料中における導電性材料の最大量は、容積で5%以下である。

導電性材料は、結晶性高分子（crystalline structure of the polymer）中に吸収（integrate）されるか、もしくは、結晶性高分子と共に重合される。どのような理由に拘束されることなく、カーボンブラックのように炭素を含有する材料はその周囲の熱可塑性材料とのカーボン共重合体に晒され易いと信じられている。ステンレススチールのような材料は、結晶性高分子に特に吸収（integrate）され易い。

中間接着層14は、厚い外側層12と内側層16との間で強固な薄い層を形成して、外側層12と内側層16とを接着する。内側層16は、チューブの内側で、安定した燃料接触面を形成する。

第3の実施例において、本発明のチューブは、厚い外側層12の内面に接着される中間接着層14を備えている。中間接着層14は、他の層と相互押出し成形（co-extrude）され、厚い外側層と共に挿入される内側層とを均質に接着することができる。一般に、中間接着層14は、内側層に使用され

る材料よりも弾性の大きい弾性材料から成る。なお、その構成については後述する。

第3の実施例において、中間接着層14は、熱可塑性材料から成り、ガソリン中に存在する脂肪族／芳香族化合物に対する耐浸透性を示すとともに、適当な接着特性を示す。ここで使用される熱可塑性材料は、好ましくは、溶融加工可能で且つ相互押出し成形（co-extrude）可能なフルオロプラスチック混合体（fluoroplastic blend）であり、これは、可塑剤と他の変態剤とを含有している。中間接着層14は、好ましくは、ポリ塩化ビニリジン・ジフッ化物ポリマー（polyvinylidene difluoride polymers）と、ポリビニルフッ化物ポリマー（polyvinyl fluoride polymers）と、或いはこれらの混合体とを含む混合体であり、ナイロン12のような従来のポリマーよりも莫大な量を示す。好ましい実施例において、ポリ塩化ビニリジン・ジフッ化物が使用される。本発明の多層チューブに使用されるこのような重合材料としては、日本のCentral Glass of Ube City の商品名“CEFRAL SOFT IVA-2”が商業的に入手可能である。この専用材料は、フッ素を含有するエラストマー重合体（elastomeric polymer）と結晶性フッ素樹脂（fluorine-containing crystalline polymer）とのグラフト重合体である。エラストマー重合体は、好ましくは、ビニルジフルオライド（vinyl difluoride）と、ビニリジンジフルオライド（vinylidene difluoride）と、これらの混合体とからなるグループから選択されたアルキルジフルオライド（alkyl difluoride）と、エチレンクロルトリフ

ルオエチレン（ethylene chlorotrifluoroethylene）から成るグループから選択されたクロロフルオロアルケン（chlorofluorocarbon）とから共重合された材料である。結晶性高分子（crystalline polymer）は、好ましくは、エチレンクロルトリフルオロエチレンのようなハロアルケン（haloalkenes）である。

第3の実施例において、接着層14は、エチレンクロルトリフルオロエチレンと、融点が180℃～210℃で且つ溶融温度が230℃～260℃のビニリジンジフッ化クロルトリフルオロエチレン（vinylidene difluoride chlorotrifluoroethylene）との共重合体である。

内側層16は、溶融加工可能で且つ押出し成形可能な熱可塑性材料であり、紫外線減成（ultra violet degradation）や、熱による極端な変化に耐えることができ、また、ガソリンやガソリン添加剤に晒されてもそれに耐えることができる。選択される材料は、塩化亜鉛等を含有する環境に晒されてもそれに耐える（耐塩化亜鉛性）ことができ、さらに、エンジンオイルやブレーキ流体のような材料に接触しても変質（減成）しない。

第1の実施例において、好ましい材料は、カブロラクタムの縮合重合から誘導されるポリアミドである。好適な材料は、一般に、6カーボンブロックポリアミドまたはナイロン6である。ここで使用される6カーボンブロックポリアミドは、各種の可塑剤や難燃剤等が含有され、また、テスト方法SAE J B 44で要求されると同等以上の耐塩化亜鉛能力、す

なわち、重量濃度50%の塩化亜鉛水溶液中に200時間浸漬されても反応しない能力を得るために、十分な量の変態剤が含有されている。

第1の実施例において使用される6カーボンプロックポリアミド材料は、他のナイロンとオレフィン化合物とでブレンドされたナイロン6共重合体から成る多成分系(multi-component system)である。選択された6カーボンプロックポリアミドは、好ましくは耐塩化亜鉛性であり、220°C~240°Cの溶解温度を有している。本発明のチューブに使用するのに適した熱可塑性材料は、弔壳材料であり、NYCOAコーポレーションの商品名“M-7551”やAllied Chemicalの商品名“ALLIED 1779”などが商業的に入手可能である。本発明の第1の実施例で使用される6カーボンプロックポリアミド材料は可塑剤を含んでおり、これらの材料は、熱可塑性物質の全重量の約1%~13%の割合で存在している。使用されるポリアミド材料は、好ましくは、約-20°C以下の温度で少なくとも211/lbの衝撃に耐えることができる衝撃変態された(impact-modified)材料である。

第1の実施例において、内側層16は、本発明のチューブに静電気導電特性を付与できるに十分な量の材料を含有している。使用時、この材料は、好ましくは、約 10^{-4} ~ 10^{-9} ohm/cmの範囲で静電荷を放電できる。本発明に使用される熱可塑性材料は、その構成中に、所定の範囲で静電放電(electrostatic dissipation)を行なうことができるに十分な量の導電性媒体を含有している。導電性媒体は、この静電放電

をもたらすことができればどのような構成・形状の材料であっても良い。導電性材料は、基本炭素(elemental carbon)と、ステンレススチールと、導電性の高い金属(銅、銀、金、ニッケル、シリコン等)と、これらの混合体とから成るグループから選択される。ここで使用された“基本炭素”なる語は、一般に、“カーボンブラック”なる材料を含んでいる。カーボンブラックは、繊維や粉、或いは球等の状態で存在していても良い。

一般に、熱可塑性物質中に含有される導電性材料の量は、チューブ内を通過するガソリンや燃料の減成作用(integration effect)に対する耐性と、低温度に対する耐性とを考慮して決定される。使用される導電性材料の量は、チューブに対して静電放電特性を付与することができるに十分な量である。熱可塑性材料中における導電性材料の最大量は、容積で5%以下である。

導電性材料は、結晶性高分子(crystalline structure of the polymer)中に吸収(integrate)されるか、もしくは、結晶性高分子と共に重合される。どのような理論に拘束されることなく、カーボンブラックのように炭素を含有する材料はその周りの熱可塑性材料とのカーボン共重合体に晒され易いと信じられている。ステンレススチールのような材料は、結晶性高分子に特に吸収(integrate)され易い。

第2の実施例において、内側層14に使用される熱可塑性材料は、押し出し成形可能で且つ溶融加工可能な(melt processible)熱可塑性物質であり、熱による極端な変化に耐え

ることができ、また、エンジンオイルやブレーキ流体中に存在する化学物質に晒されてもそれに耐えることができる。選択される熱可塑性材料は、好ましくは、厚い外側層に使用される熱可塑性材料とその構成及び構造が化学的に類似している。ここで使用される“化学的に類似の材料”なる語は、12カーボンブラックポリアミドと、11カーボンブラックポリアミドと、耐塩化亜鉛6カーボンブラックポリアミドと、熱可塑性エラストマーと、これらの混合体とから成るグループから選択される熱可塑性材料として規定される。

本発明のチューブに使用される熱可塑性エラストマーは、弔壳のものであり、SANTOPRENE、KRATON、SARLINK、YICHEWといった商品名で商業上入手可能である。本発明のチューブの内側層に使用される熱可塑性材料は、厚い外側層に使用される材料と全く同一か、もしくは、様々な熱可塑性物質の特性を利用するために組合せられた物質から選択される異なる熱可塑性物質である。好ましい実施例では、内側層14が厚い外側層と類似もしくは全く同一の材料から成る。好ましい実施例では、ナイロン12のようなポリアミドが使用され得る。

第2の実施例において、内側層14に使用される熱可塑性物質は、変態されていても、されていなくても良い。変態させる場合は、従来から知られているように、その材料は各種の可塑剤を含有する。好ましい実施例において、ポリアミドは、重量成分濃度で約17% (好ましくは、1%~13%) の可塑剤を含有する。

第1の実施例において、内側層は、所望の耐浸透性を得ることができるに十分な最小の壁厚を有している。一般に、内側層の壁厚は、チューブの全壁厚の約50%~60%の壁厚を有する外側層よりも薄く、すなわち、外側層の壁厚の55%~60%の厚さである。特定の実施例において、内側層は、0.01mm~0.2mmの壁厚、好ましくは約0.05mm~約0.172mmの壁厚を有している。一般に、中間接着層の壁厚は、内側層の壁厚以下である。

第2の実施例において、内側層14は、多層チューブに強度と耐薬品性とを付与するに十分な壁厚を有している。特に、内側層14は、脂肪族/芳香族分子の浸透を防止し且つ外側層にまで脂肪族/芳香族分子が移動することを防止し得るに十分な壁厚を有している。本発明において、内側層の壁厚は、厚肉の外側層の壁厚よりも薄い。好ましい実施例において、内側層は、外側層の壁厚の約10%~25%の壁厚、好ましくは約0.05mm~約0.4mmの壁厚、更に好ましくは約0.1mm~約0.3mmの壁厚を有している。

第1の実施例において、中間接着層は、内側層と外側層とを均質に接着し得るに十分な厚さを有している。一般に、中間接着層は、他の2つの層の壁厚よりも薄く、全体の壁厚の約10%~50%、すなわち(或いは)、外側層の壁厚の約20%~30%の壁厚を有している。特定の実施例において、中間接着層は、約0.01mm~約0.25mmの壁厚、好ましくは約0.05mm~約0.2mmの壁厚を有している。

第2の実施例において、内側層14と接着層16は、燃料

がチューブ材料を通じて外側層に浸透しこの外側層を通じて外部環境へと浸透することを防止し得るに十分な最小の壁厚に維持されている。本発明のチューブを通じて浸透する炭化水素の量は、24時間で $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ を越えないことが望ましい。内側層と中間層の両方の壁厚は、この目的を達成するために変更することができる。好ましい実施例において、内側層は、約 0.05 mm ～約 0.2 mm の壁厚、好ましくは約 0.1 mm ～約 0.2 mm の壁厚を有している。中間接着層の壁厚は、内側層の壁厚以下の厚さである。一般に、中間接着層は、約 0.05 mm ～約 0.2 mm の壁厚、好ましくは約 0.1 mm ～約 0.2 mm の壁厚を有している。

第3の実施例においてが、隣接する層が内側層16である。この内側層16は、化学的に非類似の耐浸透性と耐薬品性と耐燃性とを兼ね備え、且つ、約 175°C ～ 250°C の通常の押出し成形温度で溶融加工可能な熱可塑性材料によって形成されている。ここで使用した“化学的に非類似”なる語は、内側層16が外側層12と内側層16との間に挿入された内側接着層14に付着し得るポリアミドでない材料であることを意味する。

好ましい実施例において、内側層16を構成する熱可塑性材料は、ポリビニリジンフルオライドと、ポリビニルフルオライドと、これらの混合体とからなるグループから選択される。また、その材料は、前述した材料と、ビニリジンフルオライドとクロルトリフルオロエタンとの共重合体のようなフッ素樹脂とのグラフト重合体であっても良い。使用される好

適な材料は、重量濃度約60%～80%のポリビニリジンフルオライドを含有している。そのように形成される材料は、 200°C ～ 220°C の融点と 210°C ～ 230°C の溶融温度とを有している。第3の実施例において、本発明の多層チューブは、最も内側の静電気放電層18を備えている。この静電気放電層18は、ガソリン中の脂肪族／芳香族化合物がチューブの外側層を通じて外部環境へと浸透することを防止し得る炭化水素バリア（障壁）として作用する。

この第3の実施例において、最も内側の層18は、内側層16の内面に一体的に接着されている。本発明において、内側層18は、約 175°C ～ 250°C の通常の押出し成形温度で溶融加工可能な外側層12に使用される熱可塑性材料と化学的に非類似な熱可塑性材料によって形成されている。内側層18に使用される熱可塑性材料は、内側層16に充分に永久的に密着・積層可能である。

第3の実施例において、最も内側の層18を構成する熱可塑性材料は、ポリビニリジンフルオライドと、ポリビニルフルオライドと、これらの混合体とからなるグループから選択される。その好ましい材料は、クロルジフルオロエタンのサーマルジハロゲネーション（thermal halogenation）から誘導されるポリビニリジンフルオロプラスチック（polyvinylidene fluoroplastic）である。好ましい材料は、商品名“PV-504XRC CEFRAL SOFT CONDUCTIVE”が商業的に入手可能である。最も内側の層18は、内側層16と化学的に類似する変態された材料からなる。

最も内側の層18は、約 10^{-4} ～ $10^{-9}\text{ S/m}/\text{cm}$ の範囲で静電荷を放電できる静電気導電特性を示す。本発明に使用されるフルオロプラスチック材料は、これらの範囲で導電性を示す。すなわち、好ましくは、その構成中に、所定の範囲で静電気放電をなし得るに十分な量の導電性媒体を含有している。導電性媒体は、この静電放電をもたらすことができればどのような構成・形状の材料であっても良い。導電性材料は、基本炭素（elemental carbon）と、ステンレススチールと、導電性の高い金属（銅、銀、金、ニッケル、シリコン等）と、これらの混合体とからなるグループから選択される。ここで使用された“基本炭素”なる語は、一般に、“カーボンブラック”なる材料を含んでいる。カーボンブラックは、繊維や粉、或いは球等の状態で存在していても良い。

一般に、フルオロプラスチック中に含有される導電性材料の量は、チューブ内を通過するガソリンや燃料の減成作用（degradation effect）に対する耐性と、低温に対する耐性とを考慮して決定される。好ましい実施例において、フルオロプラスチック材料は、静電放電特性をもたらすことができるに十分な量の導電性材料を含んでいる。しかしながら、フルオロプラスチック材料中に使用される導電性材料の最大量は、容積で5%以下である。

導電性材料は、結晶性高分子（crystalline structure of the polymer）中に吸収（integrate）されるか、もしくは、結晶性高分子と共に重合される。どのような理論に拘束されることなく、カーボンブラックのように炭素を含有する材料は

その周りの熱可塑性材料とのカーボン共重合体に晒され易いと信じられている。ステンレススチールのような材料は、結晶性高分子に特に吸収（integrate）され易い。

第3の実施例において、最も内側の層18は、静電放電を行なうことができ且つ好ましい積層接着を行ないしめることのできる適当な厚さに維持されており、一般に、外側層の10%～20%の厚さを有している。最も内側の層18の厚さは、好ましくは、約 0.1 mm ～約 0.2 mm である。中間接着層は、最も内側の層の厚さと略等しい厚さを有しており、好ましくは、 0.05 mm ～ 0.15 mm の厚さを有している。第3の実施例において、内側層16は、本発明のチューブが24時間で $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ を越えない炭化水素浸透値を達成することができるような厚さに形成されている。この目的を達成するために、内側層16の特性は、それ自身もしくは中間接着層と共に作用する。この目的のために、内側層と中間層の厚さを変更することができる。この実施例において、内側層16は、外側層の壁厚の約10%～20%の壁厚を有している。内側層は、 0.15 mm ～ 0.25 mm の壁厚、好ましくは 0.18 mm ～ 0.22 mm の壁厚を有している。中間接着層14は、外側層と内側層とを十分に積層接着することができるような厚さに形成されている。一般に、中間接着層は、内側層16の厚さよりも薄い。すなわち、この層の厚さは、好ましくは、 0.05 mm ～ 0.1 mm である。

一般に、本発明のチューブの全壁厚は、 0.5 mm ～ 2 m

mであり、好みくは、0.8mm~1.25mmである。

また、本発明のチューブは、外側層を取り囲む図示しない外側ジャケットを備えている。第4の外側ジャケットは、押し出し成形中において他の層と相互押し出し (co-extrude) されるか、もしくは、交差押出し (cross-extrusion) のような統いて行なわれる工程において取り付けられる。外側ジャケットは、その構造上の特性もしくは絶縁上の特性を考慮してその材料が決定される。好みくは、外側ジャケットは、耐塩化亜鉛性ナイロン6と、ナイロン11と、ナイロン12と、ポリプロピレンと、SANTOPRENE, KRATON, SARLINK, VICACHEMのような熱可塑性エラストマーとから成るグループから選択された熱可塑性材料によって形成される。もし、必要とあれば、これらの材料は、難燃剤や可塑剤等を含むように変態される。

第2の実施例において、外側ジャケットは、約 10^{-4} ~ 10^{-9} esu/cmの範囲で静電荷を放電できる静電気導電特性を示す。外側ジャケットを構成する材料は、これらの範囲で導電性を示す。すなわち、好みくは、その構成中に、所定の範囲で静電気放電をなし得るに十分な量の導電性媒体を含有している。導電性媒体は、この静電放電をもたらすことができればどのような構成・形状の材料であっても良い。導電性材料は、基本炭素 (elemental carbon) と、ステンレススチールと、導電性の高い金属（銅、銀、金、ニッケル、シリコン等）と、これらの混合体とから成るグループから選択される。ここで使用された“基本炭素”なる語は、一般に、“カーボンブラック”なる材料を含んでいる。カーボンブラック

は、繊維や粉、或いは球等の状態で存在していても良い。

一般に、外側ジャケット中に含有される導電性材料の量は、チューブ内を通過するガソリンや燃料の減成作用 (degredation effect) に対する耐性と、低温度に対する耐性とを考慮して決定される。好みくは実施例において、熱可塑性材料は、静電散逸特性をもたらすことができるに十分な量の導電性材料を含んでいる。しかしながら、フルオロプラスチック材料中に使用される導電性材料の最大量は、容積で5%以下である。

導電性材料は、結晶性高分子 (crystalline structure of the polymer) 中に吸収 (integrate) されるか、もしくは、結晶性高分子と共に重合される。どのような理論に拘束されることなく、カーボンブラックのように炭素を含有する材料はその周りの熱可塑性材料とのカーボン共重合体に晒され易いと信じられている。ステンレススチールのような材料は、結晶性高分子に特に吸収 (integrate) され易い。

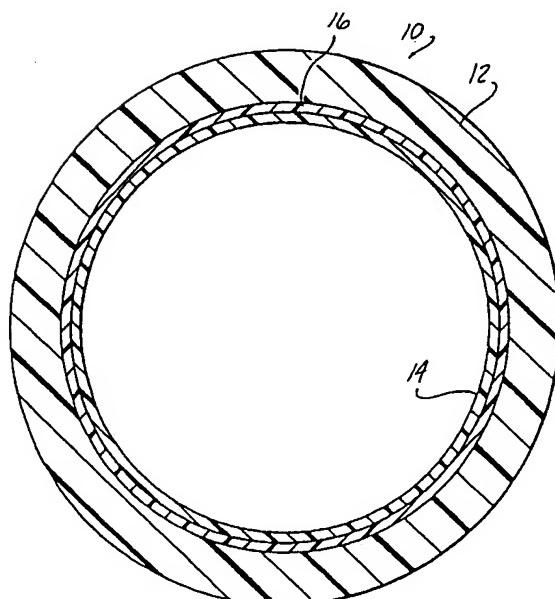


FIG-1

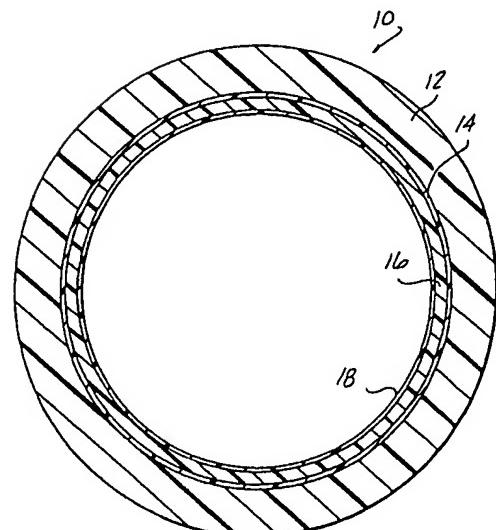


FIG-2

補正書の翻訳文提出書(特許法第184条の7第1項)

請求の範囲

平成6年12月12日

特許庁長官 高島 勤 政

上

1. 國際出願番号

PCT/US93/05531

2. 発明の名称

多層チューブ

3. 特許出願人

名称 アイティーティー・インダストリーズ・インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号

鉛筆内外國特許事務所内

〒100 電話03(3502)3181 (大代表)

氏名 (5847) 井理士 鈴江武彦

(ほか3名)

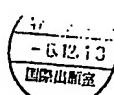
5. 補正の提出年月日

1993年12月9日

6. 送付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



3. 前記内側層は、炭化水素遮断層として作用し、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この内側層は押出し可能な熱可塑性6カーボンブロックポリアミドからなる熱型性物質からなることを特徴とする請求項2に記載のチューブ。

4. 前記内側層は、静電エネルギーを散逸可能であり、この静電エネルギーの散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9}A/m^2 の範囲であることを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

5. 前記内側の炭化水素層は、約 10^{-4} から 10^{-9}A/m^2 の範囲の静電エネルギー散逸能力を形成するのに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

6. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項5に記載のチューブ。

7. 導電性材料は、重合材料の体積の約5%よりも少ない量で存在することを特徴とする請求項6に記載のチューブ。

8. 肉厚構造の外側層の押出し可能な熱可塑性ポリアミドは、カプロラクタムの結合重合により誘導されることを特徴とする請求項2に記載のチューブ。

9. 肉厚構造の外側層の押出し可能な熱可塑性ポリアミドは、ナイロン6と、塩化亜鉛に晒されてもそれに耐えることができる充分な量で存在する添加剤とからなることを特徴とする請求項8に記載のチューブ。

1. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する肉厚かつ可撓構造の外側層を備え、この外側層は、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、この内厚構造の外側層の押出し可能な熱可塑性物質は、押出し可能で且つ溶融加工可能な塩化亜鉛の6カーボンブロックポリアミドであり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に接着される薄肉構造の中間接着層を備え、この接着層は、短鎖結合の炭化水素による浸透に対する耐性を持つ押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この接着層は、外側層に用いる押出し可能な熱可塑性物質と化学的に非類似の熱可塑性物質からなり、肉厚構造の外側層の内面に充分に永久的に密着積層可能であり、更に、

中間接着層に接着された外側層の肉厚よりも薄い肉厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなることを特徴とする多層チューブ。

請求項2を削除する

10. 肉厚構造の外側層は、重量濃度50%の塩化亜鉛水溶液中に200時間浸漬しても反応することがないことを特徴とする請求項8に記載のチューブ。

11. 中間接着層に用いられる熱可塑性材料は、チューブを通して搬送される物質中に存在する短鎖炭化水素分子との相互作用に少なくともある程度の耐性を示すことを特徴とする請求項3に記載のチューブ。

12. 中間接着層に用いられる熱可塑性材料は、主成分として、4炭素原子よりも少ないアルケンとビニルアルコールとの共重合体と、4炭素原子よりも少ないアルケンとビニルアセテートとの共重合体と、これらの混合体とからなるグループから選択された押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質を含むことを特徴とする請求項11に記載のチューブ。

13. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する肉厚かつ可撓構造の外側層を備え、この外側層は、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、この内厚構造の外側チューブの押出し可能な熱型性物質は、ナイロン11とナイロン12と耐塩化亜鉛性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された溶融加工可能な熱可塑性物質あり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に接着される薄肉構造の中間接着層を備え、この接着層は、短鎖結合の炭化水素による浸透に

に対する耐性を持つ押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この接着層は、外側層に用いる押出し可能な熱可塑性物質と化学的に非類似の熱可塑性物質からなり、肉厚構造の外側層の内面に充分に永久的に密着積層可能であり、更に、

中間接着層に接着された外側層の内厚よりも薄い内厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、更に、

肉厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化アセチル性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする多層チューブ。

請求項14を削除する

15. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する肉厚構造の可撓性の外側層を備え、この外側層は、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、この外側層は、

a) ナイロン11とナイロン12と耐塩化アセチル性のナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、

b) 容積濃度約1%～約17%の熱塑性プラスチック可塑剤

とを備えた溶融加工可能で且つ押出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に接着される薄内構造の中間接着層を備え、この接着層は、短鎖結合の炭化水素による浸透に対する耐性を持つ押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この接着層は、外側層に用いる押出し可能な熱可塑性物質と化学的に非類似の熱可塑性物質からなり、肉厚構造の外側層の内面に充分に永久的に密着積層可能であり、更に、

中間接着層に接着された外側層の内厚よりも薄い内厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなることを特徴とする多層チューブ。

16. 外側層はナイロン12を含むことを特徴とする請求項15に記載のチューブ。

17. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、チューブによって運搬される材料中に存在する短鎖炭化水素分子との相互作用に対してある程度の耐性を示すことを特徴とする請

求項16に記載のチューブ。

18. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、主成分として、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとポリテレメチレンテレフタレートとこれらの混合体とからなるグループから選択された押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質を含むことを特徴とする請求項17に記載のチューブ。

19. 中間接着層に使用される熱可塑性材料は、ポリブチレンテレフタレートからなることを特徴とする請求項18に記載のチューブ。

20. 内側層の押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質は、ナイロン11とナイロン12と塩化アセチル性ナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択されることを特徴とする請求項18に記載のチューブ。

21. 内側チューブは、ナイロン11とナイロン12とナイロン6とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、容積濃度約1%～約17%の熱塑性プラスチック可塑剤とを備えることを特徴とする請求項20に記載のチューブ。

22. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する肉厚かつ可撓構造の外側層を備え、この外側層は、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、この内側構造の外側層の押出し可能な熱塑性物質は、ナイロン11とナイ

ロン12と耐塩化アセチル性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された溶融加工可能な熱塑性物質あり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に接着される薄内構造の中間接着層を備え、この接着層は、短鎖結合の炭化水素による浸透に対する耐性を持つ押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、この接着層は、外側層に用いる押出し可能な熱可塑性物質と化学的に非類似の熱可塑性物質からなり、肉厚構造の外側層の内面に充分に永久的に密着積層可能であり、更に、

中間接着層に接着された外側層の内厚よりも薄い内厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/11の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、更に、

肉厚構造の外側層を覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化アセチル性ナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする多層チューブ。

23. 前記外側ジャケットは、静電エネルギーを放送可能であり、この静電放逸容量は約 10^{-4} から $10^{-9}\text{A}/\text{V}^2$ の範囲であることを特徴とする請求項22に記載のチューブ。

特表平7-507739 (15)

24. 前記外側ジャケットは、約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲の静電エネルギー散逸能力を形成するのに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項 22 に記載のチューブ。

25. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルとシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 5 に記載のチューブ。

26. 自動車に用いる多層チューブであって、このチューブは炭化水素放射耐性を有し、また、内面と外面とを有する外側層を備え、この外側層は、少なくとも 150% の伸長値と、約 -20°C より下の温度で少なくとも 211/16 の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能で且つ溶融加工可能な 6 カーボンプロックポリアミドからなり、この 6 カーボンプロックポリアミドは塩化亜鉛と反応せず、更に、

肉厚構造の外側層の内面に約 0.01 mm ~ 0.2 mm の厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側層に充分に永久的に密着積層可能で且つチューブによって運搬される短鎖炭化水素分子との相互作用に対してある程度の耐性を示す押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着され且つ約 0.01 mm ~ 0.2 mm の肉厚を有する内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能である押出し可能で且つ溶融加工可能な熱可塑性物質からなり、少なくとも 150% の伸長値と、約 -20°C より下の温度で少なくとも 211/16 の衝撃

に耐える能力とを有する押出し可能な熱可塑性 6 カーボンプロックポリアミドからなることを特徴とする多層チューブ。

27. 減少された炭化水素放射は、24 時間で 0.5 g/m² であることを特徴とする請求項 26 に記載のチューブ。

28. 肉厚構造の外側層を覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン 11 とナイロン 12 と耐塩化亜鉛性ナイロン 6 とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとポリプロピレンとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項 26 に記載のチューブ。

29. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面とを有する外側層を備え、この外側層は、少なくとも 150% の伸長値と、約 -20°C より下の温度で少なくとも 211/16 の衝撃に耐える能力とを有する押出し可能なポリアミドからなり、この外側層は、

a) ナイロン 11 とナイロン 12 とナイロン 6 とこれらの混合体とからなるグループから選択された有効量のポリアミドと、

b) 容積濃度約 1% ~ 約 17% の熱型性プラスチック可塑剤

とを備え、更に、

肉厚構造の外側層の内面に約 0.05 mm ~ 0.2 mm の厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側層に充分に永久的に密着積層可能で且つチューブによって運搬される短鎖炭化水素分子との相互作用に対してあ

る程度の耐性を示す押し出し可能なポリアミドでない熱可塑性物質からなり、中間接着層の押し出し可能な熱可塑性物質は、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートとポリテレメチレンテレフタレートとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ポリエステルであり、更に、

中間接着層に約 0.05 mm ~ 0.2 mm の肉厚で接着される内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能である押出し可能で且つ溶融加工可能なポリアミドからなり、ナイロン 11 とナイロン 12 と塩化亜鉛耐性ナイロン 6 とこれらの混合体とからなるグループから選択されることを特徴とする多層チューブ。

30. 肉厚構造の外側層を覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン 11 とナイロン 12 と耐塩化亜鉛性ナイロン 6 とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとポリプロピレンとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項 29 に記載のチューブ。

31. 前記外側ジャケットは、静電エネルギーを散逸可能であり、この静電散逸容量は約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲であることを特徴とする請求項 30 に記載のチューブ。

32. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面と一定の肉厚とを有する厚内かつ可焼構造の外側層を備え、この外側層は、少なくとも 150% の伸長値と、約 -20°C より下の温度で少なくとも 211/16 の衝撃に耐

える能力とを有する押出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に接着される中間接着層を備え、この接着層は、外側層の内面に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着された内側層を備え、この内側層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、溶融加工可能な熱可塑性物質は、肉厚構造の外側層に使用される熱可塑性物質とは化学的に非類似であり、この化学的に非類似な熱可塑性物質は、短鎖脂肪族／芳香族化合物による浸透と相互作用とに対して耐性を有し、更に、

多層チューブに一體的に接着される最も内側の静電気散逸層を備え、この静電気散逸層は、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、静電エネルギーを散逸可能であり、この静電エネルギーの散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲であることを特徴とする多層チューブ。

33. 前記内側層は、ポリビニリジンフルオライドとポリビニルフルオライドとこれらの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチック材料からなる熱可塑性材料であることを特徴とする請求項 32 に記載のチューブ。

34. 前記フルオロプラスチック材料は、更に、ビニリジンフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合さ

れたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、これらの混合体、からなることを特徴とする請求項33に記載のチューブ。

35. 内側層は、肉厚構造の外側層の厚さの約10%~20%の厚さを有していることを特徴とする請求項34に記載のチューブ。

36. 最も内側の静電気散逸層は、肉厚構造の外側層と化学的に非類似な熱可塑性材料からなることを特徴とする請求項35に記載のチューブ。

37. 最も内側の静電気散逸層は、ポリビニリジンフルオライドとポリビニルフルオライドとこれらの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチックからなる熱可塑性材料からなることを特徴とする請求項36に記載のチューブ。

38. 前記フルオロプラスチック材料は、更に、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体、これらの混合体、からなることを特徴とする請求項37に記載のチューブ。

39. 最も内側の静電気散逸層は、肉厚構造の外側層の厚さの約0.1%~0.2%の厚さを有していることを特徴とする請求項38に記載のチューブ。

40. 最も内側の静電気散逸層は、約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2

A/cm^2 の範囲の静電エネルギー散逸能力を形成するのに充分な量の導電性材料を包含することを特徴とする請求項39に記載のチューブ。

41. 導電性材料は、基本炭素と銅と銀と金とニッケルとシリコンとの各元素およびその混合体からなるグループから選択されることを特徴とする請求項40に記載のチューブ。

42. 導電性材料は、重合材料の体積の約5%よりも少ない量で存在することを特徴とする請求項41に記載のチューブ。

43. 請求項42に記載の多層チューブであって、前記接着層が熱可塑性物質からなり、この熱可塑性物質は、エチレンジクロルトリフルオロエチレンとこの混合体とからなるグループから選択されたフルオロプラスチック材料と、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエチレンとの共重合体、ビニリジンジフルオライドとエチレンジクロルトリフルオロエチレンで共重合されたクロルトリフルオロエチレンとの共重合体、これらの混合体、からなるグラフト重合体とからなることを特徴とするチューブ。

44. 導電性材料は、基本炭素であり、押し出し可能なフルオロプラスチック材料で共重合されることを特徴とする請求項43に記載のチューブ。

45. 肉厚構造の外側層の押し出し可能な熱可塑性物質は、ナイロン11とナイロン12と耐塩化アセチルナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項32に記載のチューブ。

合体とからなるグループから選択されたポリアミドであることを特徴とする請求項32に記載のチューブ。

46. 肉厚構造の外側チューブを覆う外側ジャケットを更に備え、この外側ジャケットは、ナイロン11とナイロン12と耐塩化アセチルナイロン6とサントブレンとクラトンとバイケムとサーリングとこれらの混合体とからなるグループから選択された熱可塑性ゴムを含む材料からなることを特徴とする請求項32に記載のチューブ。

47. 自動車に用いる多層チューブであって、

内面と外面と一定の肉厚とを有する厚肉かつ可燃構造の外側層を備え、この外側層は、少なくとも150%の伸長値と、約-20℃より下の温度で少なくとも211/111の衝撃に耐える能力とを有する押し出し可能なポリアミドからなり、更に、

肉厚構造の外側層の内面に0.05mm~0.1mmの厚さで接着される中間接着層を備え、この接着層は、ポリアミド外側層に充分に永久的に密着積層可能な押し出し可能な熱可塑性物質からなり、更に、

中間接着層に接着された内側層を備え、この内側層は、0.05mm~0.15mmの厚さを有し、中間接着層に充分に永久的に密着積層可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、溶融加工可能な熱可塑性物質は、ポリビニリジンフルオライドと、ポリビニルフルオライドと、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体とからなるグループから選択され、最も内側の炭化水素バリア層は、静電エネルギーを散逸可能であり、その散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲であることを特徴とする多層チューブ。

されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、これらの混合体とからなるグループから選択された短鎖脂肪族/芳香族化合物による浸透と相互作用とに対して耐性を有し、更に、

多層チューブに一體的に接着される最も内側の静電気散逸層を備え、この静電気散逸層は、0.1mm~0.2mmの厚さを有するとともに中間接着層に充分に永久的に密着積層可能で且つ静電エネルギーを散逸可能な溶融加工可能で且つ押し出し可能な熱可塑性材料からなり、この静電エネルギーの散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲であり、また、最も内側の静電気散逸層は、ポリビニリジンフルオライドとポリビニルフルオライドとからなるグループから選択されたフルオロプラスチックと、ビニリジンジフルオライドとポリビニリジンフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体と、ビニリジンジフルオライドとポリビニルフルオライドで共重合されたクロルトリフルオロエタンとの共重合体とからなるグループから選択され、最も内側の炭化水素バリア層は、静電エネルギーを散逸可能であり、その散逸能力は約 10^{-4} から 10^{-9} A/cm^2 の範囲であることを特徴とする多層チューブ。

国際調査報告

PCT/US 93/05531

| | | |
|---|--|------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER International Application No. PCT/US 93/05531 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or in last Patent Classification and CPC Int.C1. 5 F16L9/12; F16L11/127 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Machine Components Standard | | |
| Classification System | Classification System | |
| Int.C1. 5 | F16L | |
| Classification Standard other than Machine Components to the Extent that such Standard is Indicated in the Prior Search | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category I: Citations of Documents, with Indication, where Appropriate, of the Relevant Passage(s) Reference to Class Proj. | | |
| X | DE-C, 3 827 052 (TECHNIFORM CAPRANO ET AL.) 7 September 1989 see the whole document | 1 2,3,11, 12,14, 26,32,47 |
| A | US-A, 5 076 329 (BRUNNHOFER) 31 December 1991 cited in the application see the whole document | 1-3,26, 26,29, 32,47 |
| A | US-A, 5 038 813 (BRUNNHOFER) 12 August 1991 cited in the application see claims 1-13 | 1,14-17, 26,29, 32,45,47 |
| -/- | | |
| <p>* General description of cited documents</p> <p>*' Document relating to the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*'' Document which has been published or cited in the prior search</p> <p>*'' Document which may have effects on priority claims of the present application or which may affect the examination of the present application</p> <p>*'' Document which may have effects on the examination of another application filed by the same inventor or assignee or filed at the same time</p> <p>*'' Document referring to an end-use or use, construction, use, addition or modification of an invention</p> <p>*'' Document published prior to the provisional filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*'' General member of the same patent family</p> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Filing of the International Search Report | |
| 14 SEPTEMBER 1993 | 13. 10. 93 | |
| International Searching Authority | Examiner of International Search | |
| EUROPEAN PATENT OFFICE | ANGUS P. | |

Form PCT/ISA/09 (revised 1st January 1990)

| II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) | | PCT/US 93/05531 |
|---|--|-------------------------------|
| Category II | Citation of Document, with Indication, where Appropriate, of the Relevant Passage(s) | Entered in Order No. |
| A | US-A, 4 303 457 (H. A. JOHANSEN ET AL.) 1 December 1981 see abstract see column 3, line 7-12 FR-A, 2 114 550 (HANNESMANN AG) 30 June 1972 see claims 1-6 | 1-8,14, 22-25, 29-41,47 |
| A | | 1,2,8 |

国際調査報告

US 9305531

SA 76624

This covers the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report.
The numbers are as recorded in the European Patent Office EPO file as
The European Patent Office is in no way liable for documents which are merely given for the purpose of information. 14/03/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|------------------|
| DE-C-3827092 | 07-09-89 | None | |
| US-A-5076329 | 31-12-91 | DE-C- 4001125 13-12-90 DE-C- 4001126 13-12-90 DE-U- 8007203 20-12-90 EP-A- 04282833 29-05-91 EP-A- 04282834 29-05-91 JP-A- 3177683 01-08-91 JP-A- 3177684 01-08-91 US-A- 5167259 01-12-92 | |
| US-A-5018833 | 13-08-91 | DE-A- 3510395 25-09-86 FR-A- 2579290 26-09-86 JP-B- 4055392 03-09-92 JP-A- 61248739 06-11-86 | |
| US-A-4303457 | 01-12-81 | AU-A- 1836476 13-01-78 BE-A- 846234 31-12-76 CA-A- 1049124 27-02-79 DE-A, C 2542442 21-04-77 FR-A, B 2327479 06-05-77 GB-A- 1562435 12-03-80 JP-A- 52046516 13-04-77 | |
| FR-A-2114550 | 30-06-72 | BE-A- 775432 16-03-72 DE-A- 2057709 31-05-72 LU-A- 64262 02-06-72 NL-A- 7115863 19-05-72 | |

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 962,249

(32) 優先日 1992年10月16日

(33) 優先権主張国 米国(US)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP

(72) 発明者 ミッケル、フランク・エル
アメリカ合衆国、ミシガン州 48307、ロ
チェスター、アパートメント 103、ノー
ス・メイン・ストリート 662